

TD d'électrochimie n° 3

Étude de piles

1 — Pile argent-zinc

Considérons une pile argent/zinc constitué des cellules suivantes :

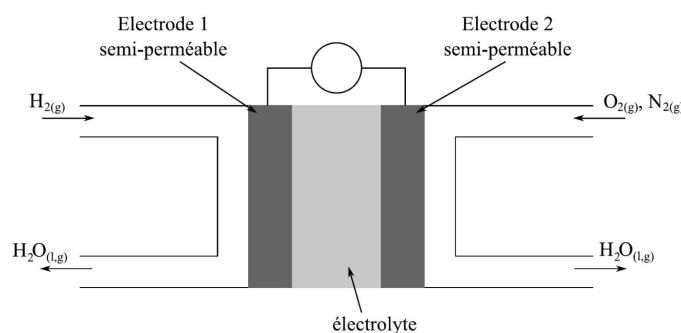
- demi-pile ① : électrode d'argent, électrolyte de volume $V = 100 \text{ mL}$ contenant des ions Ag^+ à la concentration $c = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- demi-pile ② : électrode de zinc, électrolyte de volume $V' = 250 \text{ mL}$ contenant des ions Zn^{2+} à la concentration $c' = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On donne $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

1. Déterminer la f.é.m. de la pile. Identifier l'anode et la cathode.
2. Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.
3. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est usée. En déduire sa capacité.

2 — Pile à combustible solide

Le principe d'une pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter de l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représentée selon le schéma suivant.



Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont $\text{H}^+(\text{aq}) : \text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

1. À partir des informations du schéma, attribuer et justifier le choix de la cathode et de l'anode aux électrodes 1 et 2, ainsi que le sens de circulation des électrons.

2. Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu quand la pile débite.

3. Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible?

4. En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

5. Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20 °C sous pression atmosphérique.

6. Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique? Quel en est l'inconvénient majeur?

3 — Accumulateur lithium métal

On étudie l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse, qui représente environ 80 % du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dioxyde de manganèse $\text{MnO}_2(\text{s})$, la deuxième en lithium Li . Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .

Données :

- numéro atomique du lithium : $Z = 3$;
- masse molaire du lithium : $M = 5,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- potentiels standard : $E_1^\circ = -3,03 \text{ V}$ pour $\text{Li}^+/\text{Li}(\text{s})$ et $E_2^\circ = 0,65 \text{ V}$ pour $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{LiMnO}_2(\text{s})$.

1. Donner la configuration électronique du lithium. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que l'eau?

2. Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.

3. La pile contient-elle un pont salin? Pourquoi?

4. Déterminer la force électromotrice de la pile.

5. Déterminer la capacité de la pile en $\text{A} \cdot \text{h}$ pour une masse initiale de 2 g de lithium.

4 — Pile et produit de solubilité

On veut utiliser une pile pour déterminer la produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$.

On considère un premier bécher contenant 100 cm^3 de solution de $(\text{Co}^{2+}, 2\text{Cl}^-)$ de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans lequel on place une électrode de cobalt.

On considère ensuite un second bécher contenant 100 cm^3 de solution de $(\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-)$ de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans lequel on place une électrode d'argent.

On relie les deux béchers avec un pont salin contenant des ions ammonium. On mesure à la température ambiante la force électromotrice de la pile : $e = 1,05 \text{ V}$.

1. Représenter la pile.
 2. À quoi sert un pont salin ? Pourquoi n'utilise-t-on pas un pont salin contenant du bromure de potassium ?
 3. L'électrode positive est celle d'argent. Écrire l'équation de fonctionnement de la pile.
 4. Écrire l'expression littérale de la f.é.m. de la pile. En déduire le potentiel standard du couple Co^{2+}/Co .
 5. Calculer la constante d'équilibre de l'équation de fonctionnement de la pile.
 6. Déterminer la composition des espèces dans les différents béchers à l'équilibre. On considère les espèces $\text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Co}(\text{s})$ en large excès grâce à la présence des électrodes.
- On reprend le montage initial et on ajoute dans le bécher 1 une pastille de soude. On remarque alors que $\text{Co}(\text{OH})_2$ précipite.
- On mesure une nouvelle f.é.m. $e' = 1,18 \text{ V}$ et le pH dans le bécher est égal à 9,3.
7. Quelle est la concentration des ions Co^{2+} dans le bécher ?
 8. Déterminer le produit de solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_2$.

On donne $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ et $\text{p}K_s(\text{AgBr}) = 12,3$.

5 — Pile de concentration

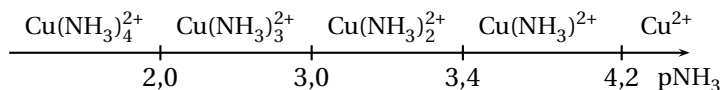
On constitue la pile suivante à 25°C :

- le compartiment A comporte une électrode de cuivre plongeant dans 10 mL d'une solution de sulfate de cuivre II $(\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-})$ de concentration $C_1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- le compartiment B comporte une électrode de cuivre plongeant dans 10 mL d'une solution de sulfate de cuivre II $(\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-})$ de concentration $C_2 = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Déterminer la fém de cette pile.

L'ion Cu^{2+} peut réagir avec l'ammoniac NH_3 pour former différentes espèces appelées « complexes ».

Par analogie avec les équilibre acido-basiques, il est possible de définir $\text{pNH}_3 = -\log \frac{[\text{NH}_3]}{c^\circ}$ et de tracer le diagramme de prédominance suivant :



On mélange 10 mL d'ammoniaque NH_3 de concentration $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10 mL de sulfate de cuivre $(\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-})$ de concentration $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Montrer que $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ est nécessairement la forme majoritaire du cuivre au degré d'oxydation II à l'équilibre puis déterminer les concentrations de NH_3 , Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

On reprend la pile de la question 1 et on ajoute 10 mL d'ammoniaque de concentration $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le compartiment A et 10 mL de sulfate de cuivre à $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le compartiment B.

3. Déterminer la fém de la pile, la cathode, l'anode et écrire l'équation bilan de la réaction de fonctionnement. Réaliser un schéma de fonctionnement de la pile précisant le sens de circulation des électrons et des ions.

On donne à 25°C : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

Pour la réaction $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ on donne $K^\circ = 4,0 \times 10^{12}$.

6 — Pile à combustible

On étudie une pile à combustible exploitant la réaction d'oxydoréduction du dioxygène et du dihydrogène. Une électrode permet le contact entre le gaz dihydrogène maintenu à une pression de 1 bar avec de l'eau et l'autre le gaz dioxygène maintenu à une pression de 1 bar avec de l'eau. Le tout est maintenu à une température de 25°C .

1. Écrire les deux demi-équations puis l'équation d'oxydoréduction globale. On précisera quelle électrode est l'anode et laquelle est la cathode.
2. En vous plaçant dans le cadre de l'approximation de Ellingham que l'on rappellera, donner l'évolution de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$. Faire l'application numérique.
3. Donner l'évolution de la fém e de la pile en fonction de la température. Faire l'application numérique et commenter.

Données :

espèce	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-285,8		
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	70,0	130,7	205,2